



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08K 9/04, C08G 77/398, C08F 4/606, C08L 83/08</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/14269</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05920</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 201.7 18. September 1997 (18.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALT, Helmut [DE/DE]; Wacholderweg 27, D-95445 Bayreuth (DE). BAUMANN, Frank [DE/DE]; Oberfeldstrasse 14, D-84561 Mehring (DE). WEIS, Johann [DE/DE]; Wallbergstrasse 14 a, D-82054 Sauerlach (DE). KÖPPL, Alexander [DE/DE]; Bambergerstrasse 51, D-95445 Bayreuth (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05920</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 201.7 18. September 1997 (18.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALT, Helmut [DE/DE]; Wacholderweg 27, D-95445 Bayreuth (DE). BAUMANN, Frank [DE/DE]; Oberfeldstrasse 14, D-84561 Mehring (DE). WEIS, Johann [DE/DE]; Wallbergstrasse 14 a, D-82054 Sauerlach (DE). KÖPPL, Alexander [DE/DE]; Bambergerstrasse 51, D-95445 Bayreuth (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05920</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 201.7 18. September 1997 (18.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALT, Helmut [DE/DE]; Wacholderweg 27, D-95445 Bayreuth (DE). BAUMANN, Frank [DE/DE]; Oberfeldstrasse 14, D-84561 Mehring (DE). WEIS, Johann [DE/DE]; Wallbergstrasse 14 a, D-82054 Sauerlach (DE). KÖPPL, Alexander [DE/DE]; Bambergerstrasse 51, D-95445 Bayreuth (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: ORGANO-ALUMINUM COMPOUNDS IMMOBILIZED ON ORGANOPOLYSILOXANE MICROGEL PARTICLES</p> <p>(54) Bezeichnung: AUF ORGANOPOLYSILOXANMIKROGELPARTIKELN IMMOBILISIERTE ORGANOALUMINIUMVERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to particles comprised of organopolysiloxane microgel particles having a diameter of 5 to 200 nm and organo-aluminum compounds immobilized thereon. The particles can be used as cocatalysts together with metal compounds of the IV, V, VI, and VIII sub-groups of the periodic table for oligomerization, cyclization or polymerization of olefins.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Partikel, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen. Die Partikel können als Kokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation eingesetzt werden.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Auf Organopolysiloxanmikrogelpartikeln immobilisierte  
Organoaluminiumverbindungen

5 Die Erfindung betrifft Partikel, die Organopolysiloxanmikro-  
gelpartikel und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbin-  
dungen umfassen, deren Herstellung und deren Einsatz als Coka-  
talsatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI.  
und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomeri-  
10 sierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

Aluminoxane erhält man durch kontrollierte Hydrolyse von Orga-  
noaluminiumverbindungen, z.B. stellt man durch die kontrol-  
lierte Hydrolyse von Trimethylaluminium mit Wasser oligomeres  
15 Methylaluminoxan her.

Organoaluminoxane finden ein großes Anwendungsgebiet als Coka-  
talsatoren bei metallkatalysierter Olefinoligomerisierung,  
-cyclisierung oder -polymerisation mit Metallverbindungen der  
20 IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Hier-  
bei dient das zugesetzte Organoaluminoxan als Aktivator für  
die katalytisch aktive Metallverbindung. So werden z.B. in  
US-A-5,206,401 Methylaluminoxane zu katalytisch aktiven Metal-  
locenverbindungen von Metallen der IV. Nebengruppe des Peri-  
25 odensystems als Aktivatoren für die Olefinpolymerisation  
zugesetzt.

Bei der Durchführung der mit Organoaluminoxan aktivierten me-  
tallkatalysierten Olefinpolymerisation z. B. mit Metallocen-  
30 oder Halbsandwichkatalysatoren tritt immer das Problem des Re-  
aktorfoulings auf, d. h. die Reaktorwände belegen sich während  
der Reaktion mit gebildeten Polyolefin. Die Temperaturkontrol-  
le bei der Reaktion ist nicht mehr gegeben. Die Ablagerungen

- 2 -

führen schließlich dazu, daß der Reaktor vollständig verklebt. Dies hat bei einer großtechnischen Produktion Anlagenstillen-  
gungen und somit hohe Kosten zur Folge. Ebenfalls problema-  
tisch bei der Polyolefinherstellung ist die Morphologie des  
5 anfallenden Produktes. Ohne weitere Zusätze erhält man ein  
feinpulvriges Produkt. Für eine weitere technische Verarbei-  
tung sollte aber das Polymer grobteiliger, bevorzugt in sphä-  
rische Form mit einem mittleren Kugeldurchmesser von 0.1 bis  
3 mm anfallen.

10

Das Reaktor fouling kann unterdrückt werden, wenn die Immobili-  
sierung des aktiven Katalysezentrams dadurch erfolgt,  
daß der Cokatalysator, wie Methylaluminoxan (MAO) oder Ethylal-  
uminoxan auf Kieselgel aufgebracht wird. Dies ist beispiels-  
15 weise in der US-A-4,925,821 beschrieben. Durch die Heterogeni-  
sierung des Cokatalysators wird das eigentlich polymerisati-  
onsaktive kationische Reaktionszentrum über eine ionische  
Wechselwirkung mit dem anionischen Organoaluminoxan quasi  
heterogenisiert.

20

Die Heterogenisierung erfolgt dabei in einer Mehrphasenre-  
aktion, wobei Benetzungsprobleme, lange Reaktionszeiten, un-  
vollständige Umsetzung sowie schwierige Reaktionskontrolle und  
Endpunktbestimmung der Reaktion in Kauf zu nehmen sind. Weiter  
25 bewirkt die Heterogenisierung des Cokatalysators eine signifi-  
kante Absenkung der katalytischen Aktivität. Ebenfalls muß bei  
den metallkatalysierten Umsetzungen von Olefinen der Cokataly-  
sator im großen Überschuß, nämlich im 1 : 1000 bis 1 : 20000 -  
molaren Verhältnis zugesetzt werden. Das Verhältnis von kata-  
lytisch aktivem Metall zu Cokatalysator ist eher zufällig und  
30 kann nicht exakt eingestellt werden.

- 3 -

Es bestand die Aufgabe, Organoaluminiumverbindungen tragende Partikel bereitzustellen, die im Einsatz als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen eine hohe katalytische Aktivität bei der Olefinpolymerisation, -oligomerisation oder -cyclisierung aufweisen, wobei die eingesetzte Menge an Organoaluminiumverbindungen tragenden Partikeln, d. h. das Verhältnis aktives Metallzentrum zu Aluminium, exakt steuerbar sein soll.

10 Die Erfindung betrifft Partikel, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen.

15 Die erfindungsgemäßen Partikel sind nach der Herstellung in allen inerten organischen Lösemitteln zumindest fein suspendierbar oder löslich. Die Größe der Partikel liegt bei Einzelpartikeln von 10 nm bis hin zu 500 Mikrometern bei Agglomeraten.

20

Die Partikel sind vorzugsweise aus [Organosiloxanmikrogelanteil], [Aluminoxananteil], [monomere und oligomere aluminiumorganische Verbindung], zusammengesetzt, wobei

25

a 1 bis 99.9 Gew.-%

b 1 bis 99 Gew.-% und

c 0 bis 10 Gew.-% betragen, mit der Maßgabe, daß die Einzelkomponenten sich auf 100 Gew.-% aufsummieren.

30 Vorzugsweise beträgt a höchstens 50 Gew.-%, insbesondere höchstens 20 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt b mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt b höchstens 90 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt c mindestens 0,1

- 4 -

Gew.-%, insbesondere mindestens 0,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt sind mindestens 2 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt c höchstens 5 Gew.-%.

- 5 Der Organopolysiloxananteil der Partikel besteht bevorzugt aus  
 0,5 bis 80 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[R^1_d R^2_{3-d} SiO_{1/2}]$  (1),  
 0 bis 99,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[R^1_e R^2_{2-e} SiO_{2/2}]$  (2),  
 10 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[R^1_f R^2_{1-f} SiO_{3/2}]$  (3) und  
 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[SiO_{4/2}]$  (4),  
 wobei
- 15  $R^1$  gleiche oder verschiedene einwertige Si-O-C-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff,  
 $R^2$  gleiche oder verschiedene einwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende  $C_1$ - bis
- 20  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste, die auch gegebenenfalls durch die Heteroatome O, N, oder S unterbrochen sein können, oder Wasserstoff,
- d die Werte 0, 1, 2 oder 3,  
 e die Werte 0, 1 oder 2 und
- 25 f die Werte 0 oder 1 bedeuten.

Beispiele für unsubstituierte Reste  $R^1$  sind Alkylrest wie der Methyl-, Ethyl- und Propylrest; Cycloalkylreste wie der Cyclohexanrest; und Arylreste wie der Phenylrest.

30

Beispiele für funktionelle Gruppen tragenden Rest  $R^1$  sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-,

- 5 -

3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und  
5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest.

Bei dem Rest  $R^1$  handelt es sich insbesondere um unsubstituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylreste, Phenylrest und Wasserstoff, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele und bevorzugte Beispiele für unsubstituierte Reste  $R^2$  sind die vorstehend für  $R^1$  angegebenen Reste.

10

Beispiele für funktionelle Gruppen tragende Kohlenwasserstoffreste  $R^2$  sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, nämlich Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und  
15 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest und Halogenarylstoffe, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest; primäre, sekundäre und tertiäre Amine tragende Kohlenwasserstoffreste, z.B. Aminoalkylreste, wie der 2-Aminoethyl-, 3-Aminopropyl-, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-, N-(2-Aminoethyl)-3-amino-(2-methyl)propyl-  
20 und Pyrimidinylrest, Aminoarylstoffe, wie der Aminophenylrest; quaternäre Ammoniumreste; Mercaptogruppen tragende Kohlenwasserstoffreste, wie der 2-Mercaptoethyl- und 3-Mercaptopropylrest; Cyanoalkylreste, wie der 2-Cyanoethyl- und 3-Cyanopropylrest; Acrylgruppen tragende Kohlenwasserstoffreste, z.B. Acryloxyalkylreste, wie der 3-Acryloxypropyl- und 3-Methacryloxypropylrest; Hydroxylgruppen tragende Kohlenwasserstoffreste, z.B. Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxypropylrest; Phosphonsäure-, Phosphonato-, und Sulfonatogruppen tragende Kohlenwasserstoffreste; gesättigte oder ungesättigte,  
25 lineare oder cyclische, durch die Heteroatome O, N, oder S unterbrochene Kohlenwasserstoffreste, wie der Furanyl-, Pyridyl- oder Thiophenylrest.  
30

- 6 -

Bei dem Rest  $R^2$  handelt es sich bevorzugt um unsubstituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylreste und Phenylrest, insbesondere um den Methyl-, Ethyl- und Propylrest.

- 5 Über die Si-O-C-Bindung an  $R^1$  oder an einem weiteren Sauerstoffatom der funktionelle Gruppen tragenden Kohlenwasserstoffreste  $R^1$  und  $R^2$  können weitere Hauptgruppenelemente, wie Bor und Aluminium, angebunden sein.
- 10 Der Aluminoxananteil der Partikel besteht bevorzugt aus  
 0,5 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[X_i R^4_g R^3_{2-g} AlO_{1/2}]$  (5),  
 0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[X_j R^4_h R^3_{1-h} AlO_{2/2}]$  (6) und  
 15 0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  
 $[AlO_{3/2}]$  (7),  
 wobei  
 $R^3$  ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwertige Al-C-gebundene, SiC-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende  $C_1$ - bis  
 20  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste,  
 $R^4$  ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwertige Al-O-C gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste,  
 25 X ein Halogenatom,  
 g die Werte 0, 1 oder 2,  
 h die Werte 0 oder 1,  
 i die Werte 0, 1, 2 oder 3, und  
 j die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten.  
 30 Bevorzugt sind h und g gleich 0.  
 Vorzugsweise bedeutet X ein Chlor- oder Fluoratom.



- 7 -

Beispiele und bevorzugte Beispiele für Reste  $R^3$  sind die vorstehend für  $R^1$  aufgeführten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sowie die halogenierten Kohlenwasserstoffreste.

- 5 Insbesondere bedeutet Rest  $R^3$  unsubstituierte  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylreste, Phenylrest und Wasserstoff, insbesondere den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl- und Decylrest.
- 10 Beispiele für unsubstituierte Reste  $R^4$  sind die vorstehend für  $R^1$  aufgeführten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste.

Beispiele für funktionelle Gruppen tragende Reste  $R^4$  sind halogener Kohlenwasserstoff wie die vorstehend für  $R^1$  aufgeführten halogenierten Kohlenwasserstoffreste und

15 1,3-Diketonaddukte.

Bei dem Rest  $R^4$  handelt es sich bevorzugt um unsubstituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylreste und Phenylreste, insbesondere um den Methyl-, Ethyl- und iso-Butylrest.

20

Der Anteil der monomeren aluminiumorganischen Verbindung der Partikel besteht bevorzugt aus Verbindungen der allgemeinen Formeln

25



30



- 8 -



wobei

$R^5$  ein  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest,

10  $Y$  eine ein freies Elektronenpaar aufweisende Gruppe, die ausgewählt wird aus Sauerstoff-, Schwefel- oder  $NR^6$ ,

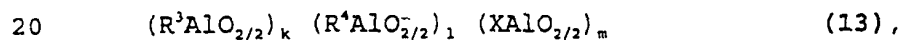
$R^6$  ein Wasserstoffatom oder einen Rest  $R^5$ ,

$s$  ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten und

$R^3$  und  $R^4$ , sowie  $X$ ,  $i$  und  $j$  die obige Bedeutung haben.

15

Der Anteil der oligomeren, zyklischen aluminiumorganischen Verbindung der Partikel besteht bevorzugt aus Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

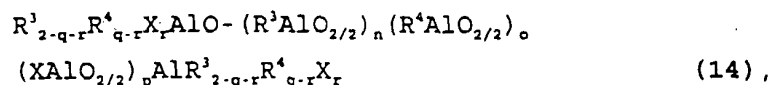
$k$ ,  $l$  und  $m$  jeweils ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe aus  $k+l+m$  mindestens drei

25 beträgt und

$R^3$  und  $R^4$ , sowie  $X$ ,  $i$  und  $j$  die obige Bedeutung haben.

Der Anteil der oligomeren, linearen aluminiumorganischen Verbindung der Partikel besteht bevorzugt aus Verbindungen der

30 allgemeinen Formel



- 9 -

wobei

n, o und p jeweils ganzzahlige Werte von 0 bis 50,  
q und r jeweils die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und  
5 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und X die obige Bedeutung haben.

Vorzugsweise bedeutet der Rest R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylreste und den  
Phenylrest, insbesondere den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopro-  
pyl- und Butylrest.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den monomeren Aluminiumverbin-  
dungen um Triorganylaluminiumverbindungen mit C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>10</sub>-Alkylresten wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-  
isobutylaluminium und Tridecylaluminium; Diorganoaluminiumwas-  
15 serstoffverbindungen mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylresten, wie Dimethyl-  
aluminiumwasserstoff oder Didecylaluminiumwasserstoff; Organoa-  
luminiumdiwasserstoffverbindungen, wie Methylaluminiumwasser-  
stoff; Diorganoaluminiumhalogenide, wie Dimethylaluminiumchlo-  
rid; Organoaluminiumdihalogenide, wie Methylaluminiumdichlo-  
20 rid; und Organoaluminiumsesquihalogenide, wie  
Trimethyldialuminiumdichlorid.

Besonders bevorzugt sind dabei die Triorganylaluminiumverbin-  
dungen mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylresten, insbesondere Trimethylalu-  
25 minium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Triisopropyla-  
luminium, Tri-n-butylaluminium und Tridecylaluminium.

Vorzugsweise enthalten die Partikel mindestens 5 Gew.-% an  
Aluminoxan und die restlichen Einheiten der Partikel bestehen  
30 aus

1 bis 80 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (1),  
0 bis 98 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (2),  
0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (3) und

- 10 -

0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (4) mit der Maßgabe, daß die Summe der Einheiten der allgemeinen Formeln (3) und (4) mindestens 1 Gew.-% beträgt.

- 5 Die Partikel können noch monomere Aluminiumausgangsverbindungen von 0,01 bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% relativ zur Gesamtmasse der Partikel enthalten.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen, bei dem aluminiumorganische Verbindungen, die aus Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formeln (8) bis (13) ausgewählt werden, in Gegenwart von Organopolysiloxanmikrogelpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm mit Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen umgesetzt werden.

- 20 Geeignete Organopolysiloxanmikrogelpartikel sind vorzugsweise aus Einheiten der vorstehenden allgemeinen Formeln (1) bis (4) zusammengesetzt. Beispielsweise sind die Organopolysiloxanmikrogelpartikel z. B. Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Vinylpolysiloxanmikrogele.

Besonders geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel sind die in der EP-A-744 432 beschriebenen Organopolysiloxanpartikel. Besonders bevorzugt sind die Organopolysiloxanpartikel, die bei 20°C zu mindestens 5 Gew.-% in Kohlenwasserstoffen, wie aromatischen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Benzol und Xylol, unsubstituierten

- 11 -

aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Isopentan, Isobutan, Hexan und Cyclohexan, insbesondere Toluol, löslich sind.

- 5 Die eingesetzten Organopolysiloxanpartikel können frei sein von reaktiven Gruppen, wie Hydroxyl- oder Alkoxygruppen, und nur Kohlenwasserstoffreste enthalten.

Ebenfalls sehr geeignet sind die in der EP-A-744 432 beschriebenen Organopolysiloxanpartikel, welche in Summe mehr als 15  
10 Gew.-% Einheiten der vorstehenden allgemeinen Formeln (1) bis (4) aufweisen, welche einen oder drei Si-C gebundene(n) Reste  $R^1$  tragen und nicht in einem dritten Schritt von restlichen OH- oder Kohlenwasserstoffoxygruppen befreit worden sind.

15

Die verwendbaren aluminiumorganischen Verbindungen der allgemeinen Formeln (8) bis (13) reagieren mit Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen zu Aluminoxanen ab.

- 20 Die aluminiumorganischen Verbindungen können als Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase eingesetzt werden. Bevorzugt ist dabei der Einsatz als Flüssigkeit oder in Lösung.

Bevorzugt werden die vorstehend bei den allgemeinen Formeln  
25 (8) bis (13) als bevorzugt beschriebenen monomeren aluminiumorganischen Verbindungen eingesetzt.

Wenn die aluminiumorganischen Verbindungen in Lösung eingesetzt werden, sind als Lösungsmittel die Kohlenwasserstoffe  
30 bevorzugt, welche vorstehend als Lösungsmittel für die Organopolysiloxanmikrogelpartikel bevorzugt geeignet sind.

- 12 -

Vorzugsweise werden auch die Organopolysiloxanmikrogelpartikel in den vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffen gelöst eingesetzt.

- 5 Die gelösten Reaktionspartner werden vorzugsweise anschließend gemischt. Optional können die aluminiumorganischen Verbindungen auch direkt in der Organopolysiloxanmikrogellösung gelöst werden.
- 10 Die bevorzugten Konzentrationen an Organopolysiloxanmikrogelpartikeln wie auch an aluminiumorganischen Verbindungen sind mindestens 1 Gew.-%, höchstens 50 Gew.-%, insbesondere höchstens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.
- 15 Als mit Hydroxidgruppen tragende Verbindungen werden vorzugsweise Wasser, Hydroxidgruppen tragende  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Kohlenwasserstoffe, wie primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Diöle, Triöle, Phenole und Zucker oder anorganische
- 20 Hydroxidgruppen tragende Verbindungen, wie Borsäure, oder Aluminiumhydroxid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Wasser, welches in Substanz fest, flüssig, gasförmig, als Kristallwasser oder in Emulsion oder Mikroemulsion zugegeben werden kann.
- 25 Die molaren Verhältnisse von Hydroxidgruppen zur aluminiumorganischen Verbindung werden vorzugsweise von Molverhältnis 0,01 : 1 bis 10 : 1 variiert.

- Die Zugabe von Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen erfolgt
- 30 vorzugsweise unter Rühren. Vorzugsweise betragen dabei die Temperaturen  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ .

- 13 -

Danach werden die Reaktionen vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -80°C bis 200°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von -80°C bis 140°C, und besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0°C bis 80°C weitergeführt.

5

Während der Reaktion kann Durchmischung erfolgen, man kann aber auch ohne Durchmischung abreagieren lassen. Bevorzugt ist dabei das Durchmischen der Reaktionslösung.

- 10 Die Reaktionszeiten betragen zwischen wenigen Minuten und einem Tag, bevorzugt zwischen einer Stunde und zehn Stunden, und besonders bevorzugt zwischen 5 Minuten und zwei Stunden. Der Endpunkt der Reaktion kann durch das Ende der Gasentwicklung bestimmt werden.

15

Die fertigen Partikel bilden bei Verwendung eines Lösungsmittels während der Reaktion eine Suspension, die für weitere Umsetzungen oder Verwendungen, beispielsweise als Cokatalysator, eingesetzt werden kann.

20

Die fertigen Partikel können auch vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, bevorzugt Argon, und bei den oben aufgeführten Temperaturen abfiltriert, mit einem Lösemittel, wie Kohlenwasserstoff, nachgewaschen werden.

25

Der Filterkuchen kann vorzugsweise danach beispielsweise bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet werden. Optional kann der Cokatalysator auch ohne weitere Trocknung im feuchten Zustand unter Inertgas aufbewahrt werden.

30

Eine andere Variante der Aufarbeitung ist das Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck.

- 14 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der Partikel als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

5

Aus den Metallkatalysatoren der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems und den Partikeln als Cokatalysatoren wird dabei vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, insbesondere in Kohlenwasserstoff, nämlich aromatischen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Benzol und Xylol, 10 unsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Isopentan, Isobutan, Hexan und Cyclohexan, insbesondere Toluol, ein immobilisiertes und aktiviertes Katalysatorsystem hergestellt.

15

Dazu werden die Partikel beispielsweise direkt in der bei der Herstellung entstehenden Suspension eingesetzt oder vorzugsweise unter Inertgas wie Argon in einem geeigneten inerten Lösungsmittel suspendiert, dispergiert oder teilgelöst. Geeignete 20 inerte Lösemittel sind die vorstehend erwähnten Kohlenwasserstoffe. Die Partikel werden dann mit Metallkatalysator vermischt, vorzugsweise unter Rühren. Der Metallkatalysator kann in Substanz oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel suspendiert, dispergiert, teilgelöst oder gelöst sein, wobei 25 die vorstehenden Kohlenwasserstoffe bevorzugt sind.

Das Vermischen der Partikel mit dem Metallkatalysator kann bei -80°C bis 200°C vorgenommen werden. Bevorzugt ist dabei ein 30 Temperaturbereich von - 40°C bis 60°C, insbesondere Temperaturen von 0°C bis 30°C. Die Temperatur bei der anschließenden Reaktion liegt vorzugsweise in den oben beschriebenen Temperaturintervallen.



- 15 -

Während der Reaktion kann Durchmischung erfolgen, man kann aber auch ohne Durchmischung abreagieren lassen. Bevorzugt ist dabei das Durchmischen der Reaktionslösung. Die Reaktionszeiten betragen vorzugsweise 1 Minute bis einen Tag, bevorzugt 1 Minute bis 10 Stunden, und besonders bevorzugt 1 Minute bis 2 Stunden.

Das immobilisierte und aktivierte Katalysatorsystem wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, insbesondere Argon, bei den oben aufgeführten Temperaturen abfiltriert und vorzugsweise mit einem inerten Lösemittel, wie den vorstehend erwähnten Kohlenwasserstoffen, nachgewaschen. Der farbige Filterkuchen kann danach bei vorzugsweise -50°C bis 100°C im Hochvakuum getrocknet werden. Optional kann das immobilisierte und aktivierte Katalysatorsystem auch ohne weitere Trocknung im feuchten Zustand unter Inertgas aufbewahrt werden.

Die Verhältnisse von Metall im Metallkatalysator zu Aluminium in den Partikeln können beliebig eingestellt werden. Diese Verhältnisse können mittels Elementaranalyse bestimmt werden.

Die verwendeten Metallverbindungen sind vorzugsweise Metallocene und Halbsandwichverbindungen der Metalle der Nebengruppe des Periodensystems. Derartige Metallverbindungen sind beispielsweise in der US-A-4,925,821 beschrieben. Bevorzugt sind Metallverbindungen, die Cyclopentadienylliganden aufweisen. Bevorzugte Metalle der Metallverbindungen sind Titan, Zirkonium, Vanadium und Niob.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der Partikel als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

- 16 -

Aus den Metallkatalysatoren der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems und den Partikeln als Cokatalysatoren wird dabei vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, insbesondere in Kohlenwasserstoff, nämlich aromatischen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Benzol und Xylol, unsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Isopentan, Isobutan, Hexan und Cyclohexan, insbesondere Toluol, ein immobilisiertes und aktiviertes Katalysatorsystem hergestellt.

Die Partikel und die damit zusammen mit Metallverbindungen hergestellten immobilisierten und aktivierten Katalysatorsysteme können sofort nach der Herstellung trocken, nicht getrocknet oder erst nach beliebig langer Lagerung ohne Aktivitätsverlust zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation bei Batchprozessen oder kontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden.

Für die Olefinopolymerisation werden diese Katalysatorsysteme mit Lösemittel als Suspension oder ohne Lösemittel für eine Gasphasenreaktion bzw. Wirbelschichtverfahren im Reaktor vorgelegt oder kontinuierlich zugegeben. Für die Olefinpolymerisation geeignete Lösemittel sind die vorstehend beschriebenen inerten Kohlenwasserstoffe. Auch das zu polymerisierende Olefin selbst, wie Propen, kann als Lösungsmittel dienen.

Im nächsten Schritt der Olefinopolymerisation wird das Monomer oder die Monomermischung, wenn es nicht schon als Lösungsmittel vorliegt, auf einmal oder kontinuierlich, oder bei Copolymerisationen gegebenenfalls sukzessive, fest, flüssig oder gasförmig zudosiert.

- 17 -

Geeignete Olefine sind je nach verwendetem Katalysatorsystem z. B. lineare oder cyclische  $C_2$ - bis  $C_{30}$ -mono-1-Olefine, wie Ethylen, Propylen, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und Norbornen, ebenso mehrfach ungesättigte, lineare oder cyclische

5  $C_4$ - bis  $C_{30}$ -Olefine, wie 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, Styrol,  $\alpha$ -Methyl-Styrol und Norbornadien. Alle vorstehenden Olefine können homo- als auch in beliebigen Verhältnissen copolymerisiert werden.

10 Während der Reaktion kann Durchmischung erfolgen.  
Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $140^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $60^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ . Der Druck während der Reaktion kann vorzugsweise von 1 bar bis 400 bar variieren.

15 Das anfallende Produkt kann ohne weiter Aufarbeitung weiter verarbeitet werden. Optional kann das Polymer noch mit alkalischen, wässrigen Medien, wie Natriumhydroxidlösung, nachbehandelt werden, was aber nicht bevorzugt ist.

20 In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

- a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen
- 25 b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.)
- c) alle Temperaturen  $20^{\circ}\text{C}$ .

Beispiele:

30 Alle Arbeiten werden unter Schutzgas (Argon) ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung unter Schutzgas frisch destilliert.

- 18 -

	Liste eingesetzter Chemikalien	Firma/Literatur
	a) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	Merck, 8.03027.0005
5	b) $[\text{FluCMe}_2\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	J.A. Ewen, JACS (1988) 110, 6255
	c) $[\text{FluSiMe}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$	S.J. Palackal, Dissertation, Univ. Bayreuth 1991
10	d) $[\text{Flu-C}_6\text{H}_4\text{-Flu}]\text{ZrCl}_2$	S.J. Palackal, Dissertation, Univ. Bayreuth 1991
	e) $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph})]\text{NiBr}_2$	WO-A-96/23010
	f) Trimethylaluminium	Merck, 8.14110.0150
15	g) Me- $\mu$ -Gel	Organopolysiloxanpartikel wie in EP-A-744 432 in Beispiel 1 beschrieben

Beispiel 1 (Wasser wird in Substanz zugegeben):

20

2,0 g Me- $\mu$ -Gel werden in 250 ml Toluol gelöst und mit 30 ml einer 2-molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Toluol versetzt. Die Dispersion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 0,75 ml  
 25 Wasser langsam zugetropft. Nach Ende der Gasentwicklung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 85% (bezogen auf TMA) eines weißen Feststoffes.

30 Beispiel 2 (Wasser wird gasförmig zugegeben):

2,0 g Me- $\mu$ -Gel werden in 250ml Toluol gelöst und mit 30 ml einer 2-molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Toluol

- 19 -

versetzt. Die Dispersion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf 40°C erhitzt. Anschließend werden 0,75 ml Wasser mittels eines gesättigten Argonstromes zur Dispersion hinzugefügt. Nach Ende der Gasentwicklung wird vier Stunden bei  
 5 Raumtemperatur gerührt, filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 100% eines weißen Feststoffes.

### Beispiel 3 (Olefinpolymerisation):

10

Die Feststoffe aus Beispiel 1 und 2 können als heterogene Co-Katalysatoren eingesetzt werden. Dazu werden 0,5 g aus Bsp. 1 bzw. 2 des weißen Feststoffes in 500 ml Pentan suspendiert und 0,001 mmol Katalysatorvorstufe ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) in Toluollösung zuge-  
 15 geben. Die Suspension wird direkt zur Polymerisation verwendet (1l Reaktor, 10 bar Ethylendruck, 60 min., 60°C) (Al:Zr=300:1).

### Polymerisationsversuche:

20

	Aktivität [kg PE/mmol h]	Fouling
Beispiel 1	0,8	nein
Beispiel 2	0,7	nein

25

Beispiel 4 (Co-Katalysator wird ohne Aufreinigung direkt mit den Katalysatorvorstufen umgesetzt):

30

2,0 g Me- $\mu$ -Gel werden in 250 ml Toluol gelöst und mit 30 ml einer 2-molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Toluol versetzt. Die Dispersion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf 40°C erhitzt. Anschließend werden 0,75 ml Wasser mittels eines gesättigten Argonstromes zur Dispersion hinzugefügt. Nach Ende der Gasentwicklung wird vier Stunden bei

- 20 -

Raumtemperatur gerührt. 0,2 mmol eines Metallocendichloridkomplexes werden als Feststoff zugegeben und 30 min. aktiviert. Dann wird filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 100% eines je nach Metallocendichloridkomplex gefärbten Feststoffes.

Verwendete Metallocendichloridkomplexe (Al:Zr=300:1):

- a)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$                        $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$                        $^i\text{Pr}=\text{isopropyl}$   
 10 b)  $[\text{FluCMe}_2\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$                        $\text{Flu}=\text{C}_{13}\text{H}_8$                        $\text{Ph}=\text{Phenyl}$   
 c)  $[\text{FluSiMe}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$   
 d)  $[\text{Flu}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$   
 e)  $[(2,6-^i\text{Pr}_2\text{Ph})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(2,6-^i\text{Pr}_2\text{Ph})]\text{NiBr}_2$

- 15 Beispiel 5 (Olefinpolymerisation mit den in Beispiel 4 hergestellten Katalysatoren):

Die Olefinpolymerisation wird analog Beispiel 3 durchgeführt.

- 20 Polymerisationsergebnisse (1l Reaktor, 10 bar Ethylendruck, 60 min., 60°C):

Nummer	Aktivität [kg PE/mmol h]
Beispiel 3, a	1,0
25 Beispiel 3, b	0,2
Beispiel 3, c	1,5
Beispiel 3, d	2,0
Beispiel 3, e	0,1

- 30 Bei allen Polymerisationsversuchen trat kein Fouling auf.

- 21 -

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel: trockenes Kieselgel als Trägermaterial):

3.0 g ausgeheiztes Kieselgel werden mit 30 ml einer 30% MAO-Lösung (Gew.-% in Toluol) versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und zweimal mit je 25 ml Toluol und Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man 4,55 g eines farblosen Pulvers.

10 Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel: wasserhaltiges Kieselgel als Trägermaterial):

2,0 g nicht ausgeheiztes Kieselgel (Merck, Wassergehalt ca. 7%) wird mit Trimethylaluminium versetzt und 4 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird filtriert und zweimal mit je 25 ml Toluol und Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man 3,25 g eines farblosen Pulvers.

Beispiel 8 (Olefinpolymerisation mit den in Beispielen 6 und 7 hergestellten Co-Katalysator-Systemen):

Polymerisationsversuche analog den in Beispiel 3 beschriebenen Polymerisationen (1l Reaktor, 500 ml Pentan, 10 bar Ethylen- druck, 60 min., 60°C)

25

Katalysatorvorstufe:  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

Beispiel	Al:Zr	Aktivität [ $\text{kg}^{\text{PE}}/\text{mmol}^{\text{Zr}}\text{h}$ ]
8a	7000:1	0.2
30 8b	300:1	0
8c	300:1	0.02

- 22 -

Beispiele 8b und 8c zeigen im Vergleich mit Beispiel 4, daß bei vergleichbaren Al:Zr-Verhältnissen die katalytische Aktivität des erfindungsgemäßen Co-Katalysators um Größenordnungen höher ist.

5

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel):

1.) Herstellung von Harzen:

- 10 In einem 2 l Kolben werden bei Raumtemperatur 209 g (1 mol) Tetraethoxysilan und ein Disiloxan oder Disiloxangemisch gemischt. Zu der Mischung werden 51.3 g Wasser und 0.46g einer 20% wäßrigen Chlorwasserstofflösung gegeben. Der Kolben wird auf 65°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.
- 15 Anschließend wird bei 900 mbar 115 g Ethanol abdestilliert. Die Reaktionslösung wird mit 150 g Toluol versetzt und mit Natronlauge neutralisiert. Die Reaktionslösung wird anschließend bei 70°C für zwei Stunden gehalten. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Es werden immer weiße, in Toluol lösliche Pulver mit einem Partikeldurchmesser von 2-3 nm erhalten.
- 20

Tabelle 1: nach oben beschriebener Methode hergestellte MQ-Harze

25

Probe	Disiloxan	Molares M:Q Verhältnis	Funktionelle Gruppe
MQ1	88.6 g Hexamethyldisiloxan	0.5 : 1	Methyl
30 MQ2	Hexamethyldisiloxan/ Tetramethyldivinylsiloxan	0.6 : 1	Methyl / Vinyl



- 23 -

MQ3	Tetramethyldi- vinyl-disiloxan	0.5 : 1	Vinyl
MQ4	Tetramethyl- disiloxan	0.45 : 1	Wasserstoff

5

## 2.) Herstellung der immobilisierten Co-Katalysatoren

Die Cokatalysatoren werden wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Man erhält vier Proben CoMQ1, CoMQ2, CoMQ3, und CoMQ4:

10

3.) Die Proben CoMQ1 bis CoMQ4 werden weiter behandelt, wie im Beispiel 4 beschrieben. Als Katalysatorvorstufe wurde dabei nur der Komplex 4a aus Beispiel 4 verwendet.

15

4.) Die Olefinpolymerisation wird analog Beispiel 3 durchgeführt. Die erhaltenen Aktivitäten sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Polymerisationsversuche bei einem Verhältnis Al : Zr von 300 : 1

20

Cokatalysatoren	Aktivität [kg PE / mmol <sup>Zr</sup> h]	Fouling
CoMQ1	0.1	Nein
CoMQ2	0.2	Nein
CoMQ3	0.1	Nein
CoMQ4	0.02	Leichte

25

30

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich liegen die Aktivitäten im Vergleich zu den erhaltenen Aktivitäten für den Katalysator 3a in Beispiel 5, bei vergleichbaren Al : Zr-Verhältnissen um den Faktor 5-10 niedriger. Auch tritt bei CoMQ4 leichtes

- 24 -

Reaktor fouling auf, d.h. die Reaktorwände sind mit einer ca.  
1mm dicken PE-Schicht belegt.

5

10

15

20

25

30

## Patentansprüche

1. Partikel, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen.
2. Partikel nach Anspruch 1, die aus [Organosiloxanmikroge-  
lanteil], [Aluminoxananteil], [monomere und oligomere alu-  
miniumorganische Verbindung],  
zusammengesetzt sind, wobei
  - a 1 bis 99.9 Gew.-%
  - b 1 bis 99 Gew.-% und
  - c 0 bis 10 Gew.-% betragen, mit der Maßgabe, daß die Einzel-  
komponenten sich auf 100 Gew.-% aufsummieren.
3. Partikel nach Anspruch 2, bei denen der Organopolysiloxa-  
nanteil aus
  - 0,5 bis 80 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  

$$[R^1_d R^2_{3-d} SiO_{1/2}] \quad (1),$$
  - 0 bis 99.0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  

$$[R^1_e R^2_{2-e} SiO_{2/2}] \quad (2),$$
  - 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  

$$[R^1_f R^2_{1-f} SiO_{3/2}] \quad (3) \text{ und}$$
  - 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel  

$$[SiO_{4/2}] \quad (4),$$
 besteht, wobei
  - R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene einwertige Si-O-C-gebundene, ge-  
gebenenfalls funktionelle Gruppen tragende C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff,
  - R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene einwertige SiC-gebundene, gege-  
benenfalls funktionelle Gruppen tragende C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffreste die auch gegebenenfalls durch

- 26 -

die Heteroatome O, N, oder S unterbrochen sein können,  
oder Wasserstoff,

- d die Werte 0, 1, 2 oder 3,
- e die Werte 0, 1 oder 2 und
- 5 f die Werte 0 oder 1 bedeuten.

4. Partikel nach Anspruch 2 oder 3, bei denen der Aluminoxa-  
nanteil der Partikel aus

0,5 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel



0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel



0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel



15 besteht, wobei

$R^3$  ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwer-  
tige Al-C-gebundene, SiC-gebundene, gegebenenfalls funk-  
tionelle Gruppen tragende  $C_1$ - bis  
 $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste,

20  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwer-  
tige Al-O-C gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen  
tragende  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste,

X ein Halogenatom,

g die Werte 0, 1 oder 2,

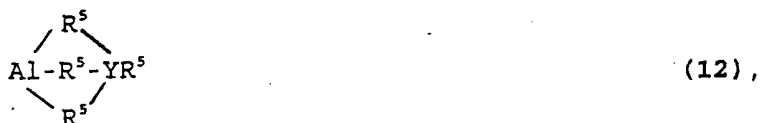
25 h die Werte 0 oder 1,

i die Werte 0, 1, 2 oder 3, und

j die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten.

30 5. Partikel nach Anspruch 2 bis 4, bei denen der Anteil der  
monomeren, aluminiumorganischen Verbindung aus Verbindun-  
gen der allgemeinen Formeln





besteht, wobei

$R^s$  ein  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest,

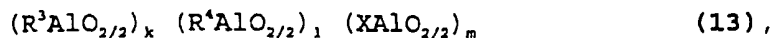
$Y$  eine ein freies Elektronenpaar aufweisende Gruppe, die aus Sauerstoff-, Schwefel- oder  $NR^6$  ausgewählt wird,

$R^6$  ein Wasserstoffatom oder einen Rest  $R^s$ ,

$s$  ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten und

$R^3$  und  $R^4$ , sowie  $X$ ,  $i$  und  $j$  die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

6. Partikel nach Anspruch 2 bis 5, bei denen der Anteil der oligomeren, zyklischen aluminiumorganischen Verbindung aus Verbindungen der allgemeinen Formel



besteht, wobei

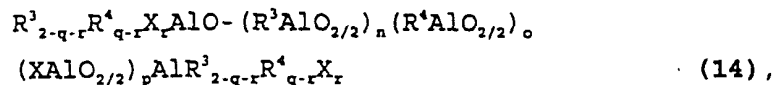
$k$ ,  $l$  und  $m$  jeweils ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe aus  $k+l+m$  mindestens drei beträgt und

$R^3$  und  $R^4$ , sowie  $X$ ,  $i$  und  $j$  die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

7. Partikel nach Anspruch 2 bis 6, bei denen der Anteil der oligomeren, linearen aluminiumorganischen Verbindung aus Verbindungen der allgemeinen Formel

5



besteht, wobei

- 10 n, o und p jeweils ganzzahlige Werte von 0 bis 50,  
q und r jeweils die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und  
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und X die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren zur Herstellung von Partikeln gemäß Anspruch 1  
15 bis 7, bei dem aluminiumorganische Verbindungen, die aus Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formeln (8) bis (13) ausgewählt werden, in Gegenwart von Organopolysiloxanmikrogelpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm mit Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen umgesetzt  
20 werden.

9. Verwendung der Partikel gemäß Anspruch 1 bis 7 als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligo-  
25 merisierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05920

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K9/04 C08G77/398 C08F4/606 C08L83/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08G C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 945 076 A (PIOTROWSKI ANDRZEJ M ET AL) 31 July 1990 see the whole document ----	1
A	EP 0 755 936 A (ALBEMARLE CORP) 29 January 1997 see claims 1-10 see examples 1-31 ----	1
A	FR 2 139 015 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5 January 1973 see example 1 see example 4 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 1999

Date of mailing of the international search report

19/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. tional Application No

PCT/EP 98/05920

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4945076 A	31-07-1990	CA 2020890 A	29-01-1991
		DE 69011445 D	15-09-1994
		DE 69011445 T	02-03-1995
		EP 0418937 A	27-03-1991
		JP 3115405 A	16-05-1991
		US 5034549 A	23-07-1991
EP 0755936 A	29-01-1997	US 5731253 A	24-03-1998
		CA 2174609 A	28-01-1997
		JP 9194518 A	29-07-1997
FR 2139015 A	05-01-1973	DE 2126250 A	07-12-1972
		AT 312928 B	15-12-1973
		BE 783804 A	23-11-1972
		CA 1000449 A	23-11-1976
		DD 96711 A	05-04-1973
		GB 1390249 A	09-04-1975
		NL 7206844 A	28-11-1972
		SE 402297 B	26-06-1978
		US 3755274 A	28-08-1973



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05920

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08K9/04 C08G77/398 C08F4/606 C08L83/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08G C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 945 076 A (PIOTROWSKI ANDRZEJ M ET AL) 31. Juli 1990 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 755 936 A (ALBEMARLE CORP) 29. Januar 1997 siehe Ansprüche 1-10 siehe Beispiele 1-31 ---	1
A	FR 2 139 015 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5. Januar 1973 siehe Beispiel 1 siehe Beispiel 4 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4945076 A	31-07-1990	CA 2020890 A	29-01-1991
		DE 69011445 D	15-09-1994
		DE 69011445 T	02-03-1995
		EP 0418937 A	27-03-1991
		JP 3115405 A	16-05-1991
		US 5034549 A	23-07-1991
EP 0755936 A	29-01-1997	US 5731253 A	24-03-1998
		CA 2174609 A	28-01-1997
		JP 9194518 A	29-07-1997
FR 2139015 A	05-01-1973	DE 2126250 A	07-12-1972
		AT 312928 B	15-12-1973
		BE 783804 A	23-11-1972
		CA 1000449 A	23-11-1976
		DD 96711 A	05-04-1973
		GB 1390249 A	09-04-1975
		NL 7206844 A	28-11-1972
		SE 402297 B	26-06-1978
		US 3755274 A	28-08-1973